

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-164921

(43)Date of publication of application : 10.06.1992

(51)Int.Cl.

C08G 65/26
// C08F299/02

(21)Application number : 02-293404

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30.10.1990

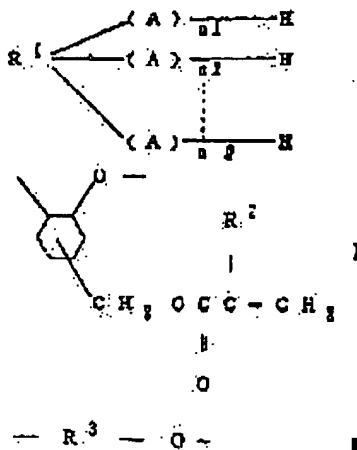
(72)Inventor : IKUI SOUZOU
HARANO YOSHIYUKI

(54) POLYETHER COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyether compound useful as a material having a good balance among properties such as a curing rate, hardness, flexibility and weathering resistance by selecting a specified compound having a main chain comprising cyclohexane rings each having a (meth)acrylic group as the side chain and ether groups.

CONSTITUTION: A polyether compound having ether groups and (meth)acrylic groups and represented by formula I (wherein R¹ is a residue of an organic compound having l active hydrogen atoms or HO-, n₁, n₂...n_l are each 0 or 1-100; their sum is 1-100; l is 1-100 and is the functionality of R¹; A is a skeleton comprising groups of formula II (wherein R² is H or methyl) or a mixture of groups of formulas II and III (wherein R³ is a residue of an organic compound), and at least one skeleton of formula II should be contained in the molecule. This compound is useful as a material extensively used in industrial fields of ultraviolet- or electron beam-curable inks, plastic coating materials, film coating materials or resist inks.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑫ 公開特許公報(A)

平4-164921

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 G 65/26
// C 08 F 299/02

識別記号

NQN
MRS

庁内整理番号

9167-4J
7142-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)6月10日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 ポリエーテル化合物

⑯ 特 願 平2-293404

⑰ 出 願 平2(1990)10月30日

⑱ 発 明 者 生 井 創 三 広島県大竹市玖波6丁目8-5

⑲ 発 明 者 原 野 芳 行 広島県大竹市玖波4丁目13-5

⑳ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

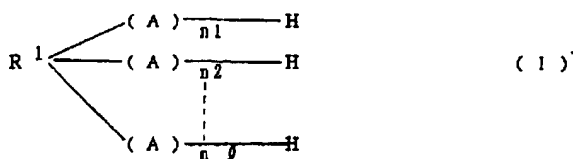
明 細 書

1. 発 明 の 名 称

ポリエーテル化合物

2. 特 許 請 求 の 範 囲

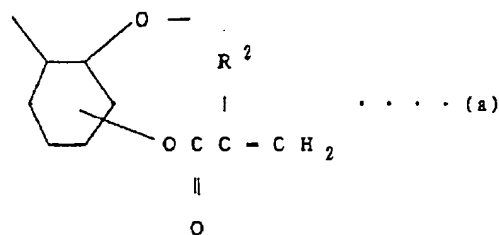
エーテル基および(メタ)アクリル基を同時に有する下記一般式(1)



〈但し、一般式(1)において、R¹はqヶの活性水素を有する有機化合物残基およびHO-、n₁、n₂……n_qは0または1～100の整数で、その和が1～100である、qは1～100の整数でR¹の官能基数を表わす。

一般式(1)においてAは下記(a)または(a)および(b)の混合された骨格を表わし、(a)の骨格が1分子中に少なくとも1ヶ含まれることが必須

である。



R²は水素またはメチル基を表す



〈ただし、R_gは有機化合物残基を表わす〉
で表わされるポリエーテル化合物。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

〈産業上の利用分野〉

本発明は、紫外線や電子線のように活性エネルギー線、あるいは、熱により硬化可能な新規な(メタ)アクリル基を含むポリエーテル化合物に関する。

〈従来技術〉

従来、活性エネルギー線によって硬化可能な物質としては、種々のものが知られており、例えば

アクリル基またはメタクリル基を2個以上有するポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ポリウレタンアクリレート等がある。

これらは紫外線や電子線で硬化可能な種々の用途、例えばインキ、プラスチックコーティング、木工塗料、紙コーティング等のコーティング分野、あるいは塩化ビニル樹脂等、熱可塑性樹脂の反応性改質剤、嫌気性接着剤およびフォトレジスト用樹脂等に最近広く用いられている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、これらのコーティングの硬化速度、硬度、可とう性、耐候性等、十分とはいえず、バランスのとれた性能を発揮する新規な素材が望まれている。

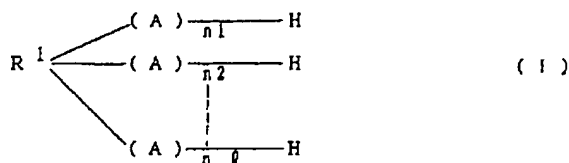
このような状況に鑑み、本発明者等は、種々検討した結果、(メタ)アクリル基を側鎖として有するシクロヘキサン環を分子主鎖に有し、かつ、分子主鎖にエーテル結合を有する新規な多官能(メタ)アクリル化合物を見だし本発明にを完

成させた。

〔発明の構成〕

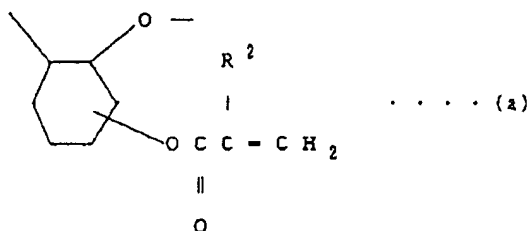
すなわち、本発明は

「エーテル基および(メタ)アクリル基を同時に有する下記一般式(1)



く但し、一般式(1)において、 R^1 は l ヶの活性水素を有する有機化合物残基および HO 、 n_1 、 n_2 、 \dots 、 n_l は0または1~100の整数で、その和が1~100である、 l は1~100の整数で R^1 の官能基数を表す。

一般式(1)においてAは下記(a)または(b)および(b)の混合された骨格を表わし、(a)の骨格が1分子中に少なくとも1ヶ含まれることが必須である。



R^2 は水素またはメチル基を表す。

$\text{---R}_3\text{---O---}$ $\dots (b)$

で表わされるポリエーテル化合物である。

本発明の一般式(1)で表わされるポリエーテル化合物において、 R^1 の前駆体となる1個以上の活性水素を有する有機化合物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

アルコール類としては、1価のアルコールでも多価アルコールでもよい。

例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコ

ールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3ブタンジオール、1,4ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールSなどの多価アルコール等がある。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ピロガロール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂などがある。

カルボン酸類としてはギ酸、酢酸、プロピオン

酸、酪酸、動植物油の脂肪酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等がある。

アミン類としてはモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン等がある。

チオール類としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等のメルカプト類、メルカプトプロピオン酸あるいはメルカプトプロピオン酸の多価アルコールエステル、例えばエチレングリコールジメルカプトプロピオン酸エステル、トリメチ

ロールプロパントリメルカプトプロピオン酸、ペンタエリスリトールペンタメルカプトプロピオン酸等があげられる。

さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンプン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレンアリルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネートポリオール類および水酸基を有するポリブタジエン、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸セルロースなどのセルロース系ポリマー等がある。

また、活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和2重結合を有していても良く、具体例としては、アリルアルコール、アクリル酸、メタク

リル酸、3-シクロヘキセンメタノール、テトラヒドロフタル酸等がある。

これら活性水素を有する化合物残基であればどのようなものでも用いることが出来、それらは2種以上を混合してもよい。

なお、上記の活性水素を有する化合物を使用することなく、原料中の水分を開始剤として作用させて一般式(1)で表されるポリエーテル化合物を形成させることもできる。

このときは一般式(1)中の R^1 は $HO-$ となる。

本発明の一般式(1)で表わされるポリエーテル化合物において、Aは下記(a)または(a)と(b)が混合した骨格からなり、(a)の骨格が1分子中に少なくとも1ヶ含まれることが必須である。

一般式(1)における n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 はそれぞれ0または1~100の整数である。

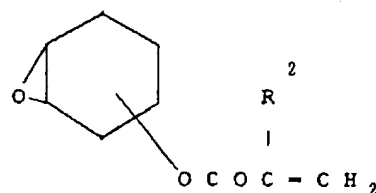
その和が1~100であるが、100以上では融点の高い樹脂となり取り扱いにくく、実際上は使用できるようなものとはならない。

β は1~100までの整数であり、活性水素を有する化合物の官能基数によって決まる。

すなわち、 β は R^1 の前駆体となる化合物の官能基を表わす。

例えば、活性水素を有する化合物としてトリメチロールプロパンを使用した場合には $\beta=3$ となる。

本発明の一般式(1)で表わされるポリエーテル化合物は前記活性水素を有する化合物と以下の構造式



くただし、 R^2 は水素またはメチル基を表す。で示される3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートと触媒存在下にて反応させることにより得られる。

このときエポキシ基を少なくとも1個有する各

種の化合物を共存させると以下の構造



〈ただし、 R_3 は有機化合物残基を表わす〉
が導入される。

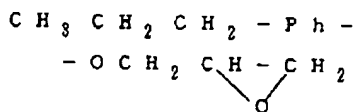
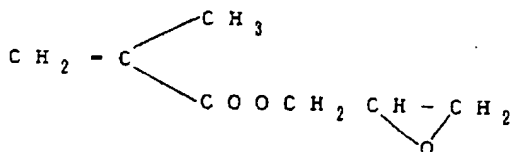
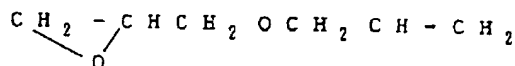
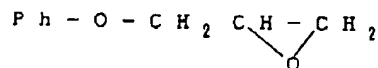
3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレートとエポキシ基を少なくとも 1 個有する各種の化合物との混合比率は前者を 1~99%、後者を 99~1% の割合にして反応させる。

前者が 1% 未満ではたとえば、この樹脂を光硬化性樹脂組成物として用いた場合、(メタ) アクリル基含有率が低くなり過ぎるため、硬化性が劣るので好ましくない。

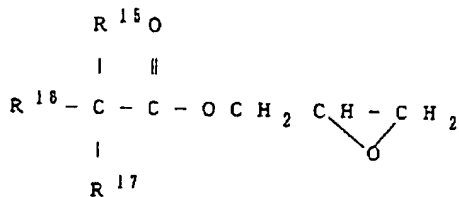
また、シクロヘキサン骨格の特徴が出ない。

後者が 1% 以下の場合は目的とする改質ができない。

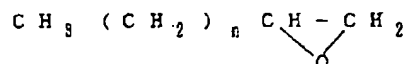
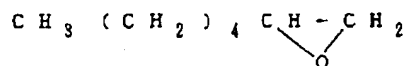
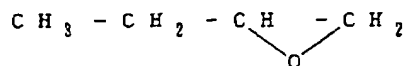
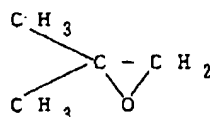
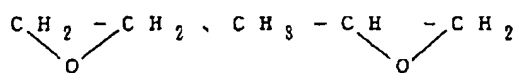
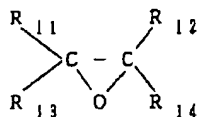
上記 (b) の構造を与える化合物としては以下のエポキシ基を少なくとも 1 個有する各種の化合物がある。



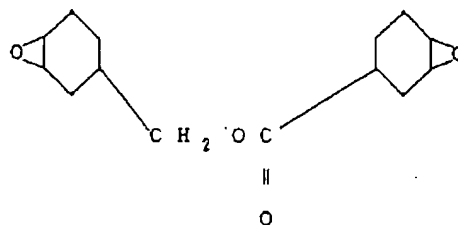
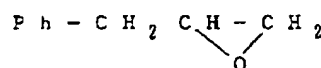
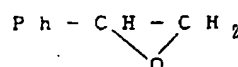
〈上記式中 Ph はベンゼン核残基である〉



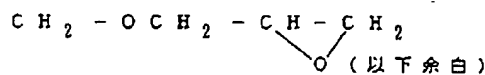
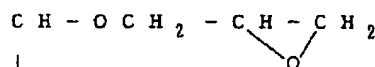
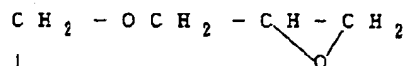
〈 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は $C_9 \sim C_{11}$ の tert-カルボン酸のエステル〉 (以下余白)

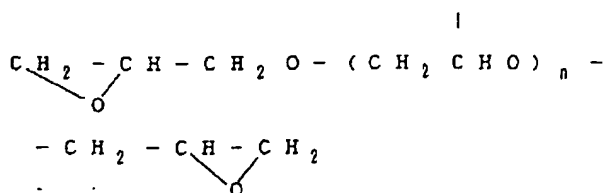


$n = 2 \sim 25$ で表わされる α -オレフィンエポキシサイド

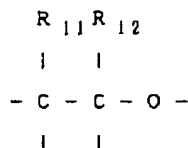


などの脂環型エポキシ樹脂



R¹⁸

く但し、R¹⁸は水素原子、アルキル基など
 などのポリアルコールおよびポリグリコールのグ
 リシジルエーテル、エポキシ化大豆油、エポキシ
 化亜麻仁油などのポリオレフィン型エポキシ樹脂、
 ジグリシジルヒダントイン、トリグリシジリンソ
 シアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂、テト
 ラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグ
 リシジルP-アミノフェノールなどのグリシジル
 アミン系樹脂、フタル酸ジグリシジルエステル、
 テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステルな
 どのグリシジルエステル系樹脂、その他、ビスフ
 ェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型
 エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などを
 挙げることができる。



R¹³R¹⁴
 がランダムまたはブロックにエーテル結合したものとなる。

活性水素を有する化合物に3, 4-エポキシシ
 クロヘキシルメチル(メタ)アクリレートとエポ
 キシ基を少なくとも1個有する各種の化合物を付
 加させる場合、前者および後者を同時に反応させ
 るとランダム重合体を形成する。

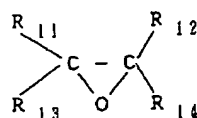
また、前者または後者のどちらかを先に反応さ
 せ、その反応付加物にもう一方を反応させればブ
 ロック共重合体を形成させることができる。

本発明においてはどちらの反応形式を用いても
 よい。

反応時に用いられる触媒としてはメチルアミン、
 エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等の
 アミン類、ピリジン類、イミダゾール類等の有機

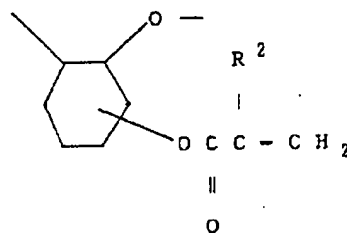
これらもまた、2種以上混合して使用しても差
 し支えはない。

本発明のポリエーテル化合物(1)において、エ
 ポキシ基を少なくとも1個有する有する化合物と
 して



くただし、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴は水素または
 有機化合物残基である。

を用いた場合、



くR²は水素またはメチル基を表す
 および

塩基、テトラブチルアンモニウムブロマイドなど
 の4級アンモニウム塩、ギ酸、酢酸、プロピオン
 酸等の有機酸類、硫酸、塩酸等の無機酸、ナトリ
 ウムメチラート等のアルカリ金属類のアルコラ
 ート類、KOH、NaOH等のアルカリ類、BF₃、
 ZnCl₂、AlCl₃、SnCl₄等のルイス
 酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミ
 ニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物をあげ
 ることができる。

触媒の量は種類によって異なるが、出発原料に
 対して0.01~10%、好ましくは0.1~5
 %の範囲で使用することができる。

反応温度は-20~200℃で、好ましくは0℃
 ~120℃である。

反応は溶媒を用いて行なうこともできる。

溶媒としては活性水素を有しているものは使用
 することができない。

すなわち、酢酸エチル、プロピオン酸エチルな
 どのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、
 メチルイソブチルケトンのようなケトン類、ベン

ゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒、クロロフォルム、四塩化炭素などの塩素化炭化水素類、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、その他エーテル、脂肪族炭化水素等を使用することができる。

また、反応において、(メタ)アクリル基の熱によるラジカル重合を防ぐため重合禁止剤を添加することが好ましい。

そのような重合禁止剤の例としてはハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどがある。

また、反応中、重合防止のため空気または空気と窒素ガスとの混合気体を液中もしくは気相部分に導入することが好ましい。

目的化合物は濃縮等の通常の化学工学的手段によって反応粗液から取り出すことができる。

(発明の効果)

本発明で得られる多数官能(メタ)アクリル化合物は基本骨格がシクロヘキサン環を含有しているため高度、強度などに優れた樹脂を得ることが

できる。

また、芳香環を持たないものは耐候性に優れている。さらにエーテル結合を有するため適度の可とう性が期待できる。

このような特徴を生かし本発明の多官能(メタ)アクリル化合物は、紫外線や電子線硬化型のインキプラスチックコーティング、フィルムコーティング塗料、レジストインキ等広く産業分野での素材として有用なものである。

以下に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

コンデンサーと攪拌装置を備えた100mlフラスコにメタノール1.1g(35mmol)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート29.5g(150mmol)、溶媒として酢酸エチル50gを取り良く攪拌混合した。

これを40℃に加温し、

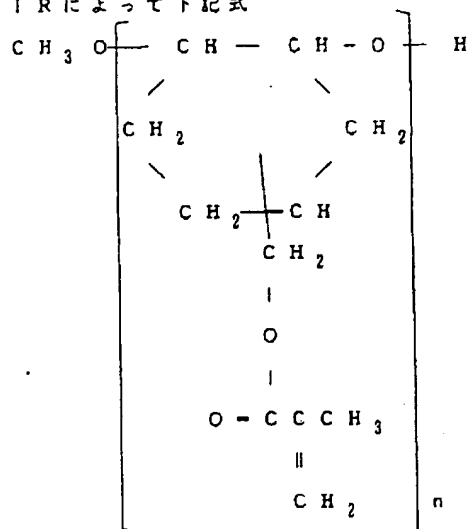
$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 0.85gを酢酸エチル10gで希釈した触媒を滴下ロートを用いて、約

3時間かけて滴下した。

滴下終了後オキシラン酸素濃度が0.5%以下になったことを確認し反応終了とした。

反応後、水50gで2回洗浄分液を行い、有機層より溶媒を留去し、淡黄色オイル状の化合物24.8gを得た。

得られたオイル状の化合物についてNMRおよびIRによって下記式



くただし、nは平均4である。

で示される構造であることを確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、TMS規準)により高磁場側から1.0~2.3ppmにシクロヘキシルメチル基とメタクリル基のあわせて10H、3.0~4.2ppmにシクロヘキシルメチル基の4HとCH₂O基の約0.2Hが確認された。さらに5.5、6.1ppmにメタクリル基のメチレンの2Hが確認された。

またIRでは以下の吸収が確認された。

3500、2922、1715、1635、1449、1371、1319、1294、1160、1073、1008、931 cm^{-1} 。

実施例 2

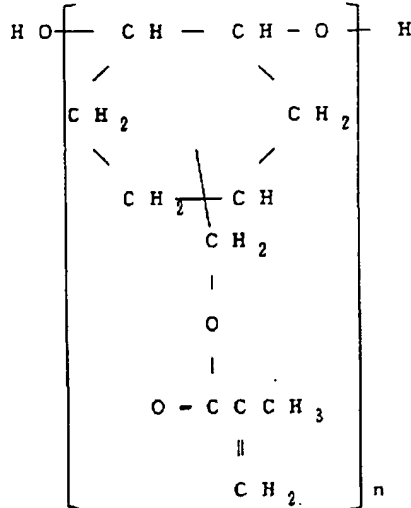
実施例1と同様の装置に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート30.4g、溶媒として四塩化炭素50gをとり良く攪拌混合した。

これを冷水で約10℃に冷却し、触媒の無水塩化第二鉄0.6gを加え反応させた。

初期発熱がおさまった後に40℃に加温し反応を完結した。

反応液を希塩酸水50gで2回洗浄・分液を行い、有機層より溶媒を留去し26gの淡黄色オイル状の化合物を得た。

得られたオイル状の化合物について、NMR、IRおよびGPCによって下記式



で示される構造であることを確認した。

¹H-NMR(CDC₃Cl₂、TMS基準)により高磁場側から1.0~2.3ppmにシクロヘキシルメチル基とメタクリル基のあわせて10H、3.0~4.2ppmにシクロヘキシルメチル基の4Hが確認された。

さらに5.5、6.1ppmにメタクリル基のメチレンの2Hと3.5ppmに水酸基の存在を示すブロードなシグナルが確認された。

また、分子量については、GPCによりスチレン換算で数平均分子量5850であった。

GPC〔株式会社島津製作所製〕条件は以下の通りであった。

Column(gade): Shodex KF-800 P

10mm×4.8mm φ

Column: Shodex KF-804

KF-802.5

KF-801

0.3mm×8mm φ

Detector: Shodex Model RI SE-51

Data処理装置: Shimadzu C-R4A at ATT 4

Mobile Phase: THF

Flow Rate: 1.0ml/min

Pressure: 40 kg/cm²

Sample size: 20 μl (1g/10gTHF)

Chart speed: 2.5 mm/min

Column Temp.: 50℃

IRでは、以下

2920、1714、1650、1449、
1318、1293、1157、1073、
1024、934cm⁻¹
の吸収が観測された。

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社

手続補正書(自発)

平成3年9月5日

適

特許庁長官 深沢 巨 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第293404号

2. 発明の名称

ポリエーテル化合物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 590

住所 大阪府堺市狭山町1番地

名称 (280) ダイセル化学工業株式会社

代表者 児島章郎

4. 補正の対象

明細書全文

5. 補正の内容

明細書を添附のように補正する。

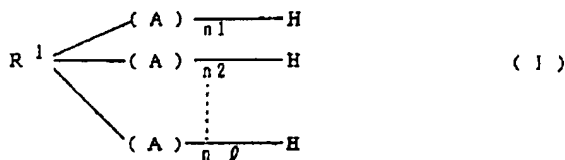


1. 発明の名称

ポリエーテル化合物

2. 特許請求の範囲

エーテル基および(メタ)アクリル基を同時に有する下記一般式(1)



但し、一般式(1)において、 R^1 は l ケの活性水素を有する有機化合物残基および $H O -$ 、 n_1 、 $n_2 \dots n_l$ は0または1~100の整数で、その和が1~100である、 l は1~100の整数で R^1 の官能基数を表わす。

一般式(1)においてAは下記(a)または(b)および(b)の混合された骨格を表わし、(a)の骨格が1分子中に少なくとも1ケ含まれることが必須

アクリル基またはメタクリル基を2個以上有するポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ポリウレタンアクリレート等がある。

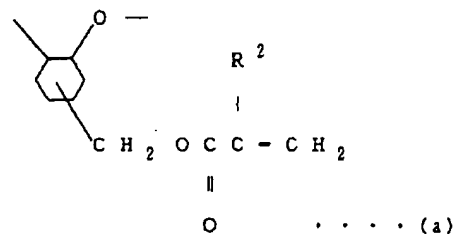
これらは紫外線や電子線によって硬化可能な種々の用途、例えばインキ、プラスチックコーティング、木工塗料、紙コーティング等のコーティング分野、あるいは塩化ビニル樹脂等、熱可塑性樹脂の反応性改質剤、離気性接着剤およびフォトレジスト用樹脂等に最近広く用いられている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、これらのコーティングの硬化速度、硬度、可とう性、耐候性等、十分とはいえず、バランスのとれた性能を発揮する新規な素材が望まれている。

このような状況に鑑み、本発明者等は、種々検討した結果、(メタ)アクリル基を側鎖として有するシクロヘキササン環を分子主鎖に有し、かつ、分子主鎖にエーテル結合を有する新規な多官能(メタ)アクリル化合物を見だし本発明を完成

である。



R^2 は水素またはメチル基を表わす



ただし、 R^3 は有機化合物残基を表わす、で表わされるポリエーテル化合物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、紫外線や電子線のような活性エネルギー線、あるいは、熱により硬化可能な新規な(メタ)アクリル基を含むポリエーテル化合物に関する。

(従来技術)

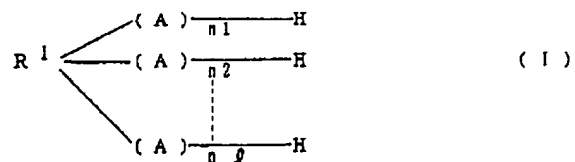
従来、活性エネルギー線によって硬化可能な物質としては、種々のものが知られており、例えば

させた。

(発明の構成)

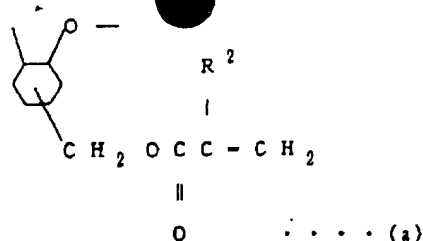
すなわち、本発明は

「エーテル基および(メタ)アクリル基を同時に有する下記一般式(1)



但し、一般式(1)において、 R^1 は l ケの活性水素を有する有機化合物残基および $H O -$ 、 n_1 、 $n_2 \dots n_l$ は0または1~100の整数で、その和が1~100である、 l は1~100の整数で R^1 の官能基数を表わす。

一般式(1)においてAは下記(a)または(b)および(b)の混合された骨格を表わし、(a)の骨格が1分子中に少なくとも1ケ含まれることが必須である。



R^2 は水素またはメチル基を表わす

R^3 — O — $\dots (b)$

ただし、 R^3 は有機化合物残基を表わす、
「で表わされるポリエーテル化合物」
である。

本発明の一般式 (1) で表わされるポリエーテル化合物において、 R^1 の前駆体となる 1 個以上の活性水素を有する有機化合物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

アルコール類としては、1 価のアルコールでも多価アルコールでもよい。

例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オク

カルボン酸類としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン 2 酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等がある。

アミン類としてはモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、エタノールアミン等がある。

チオール類としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等のメルカプト類、メルカプトプロピオン酸あるいはメルカプトプロピオン酸の多価アルコールエステル、例えばエチレングリコー

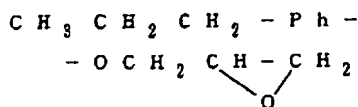
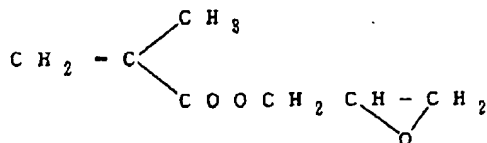
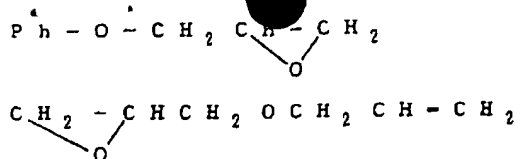
タノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、水添ビスフェノール A、水添ビスフェノール F、水添ビスフェノール S などの多価アルコール等がある。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カチコール、ピロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノール A、ビスフェノール F、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノール S、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂などがある。

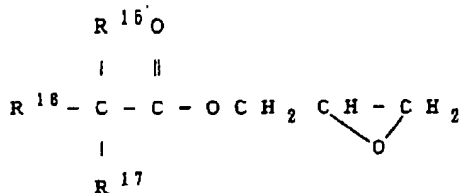
ルジメルカプトプロピオン酸エステル、トリメチロールプロパントリメルカプトプロピオン酸、ペンタエリスリトールペンタメルカプトプロピオン酸等があげられる。

さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンプン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレンアリルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネートポリオール類および水酸基を有するポリブタジエン、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸セルロースなどのセルロース系ポリマー等がある。

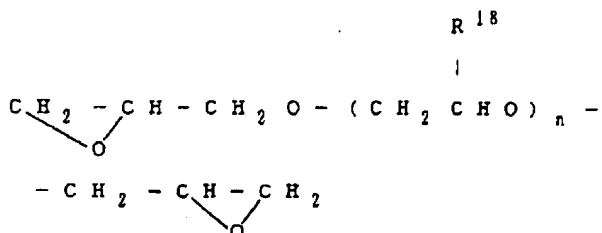
また、活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和 2 重結合を有していても良く、具体例と



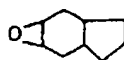
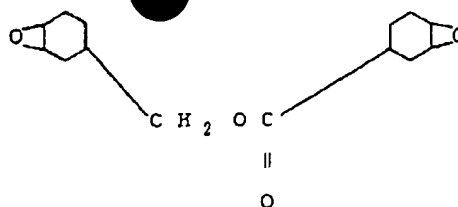
<上記式中Phはベンゼン核残基である>



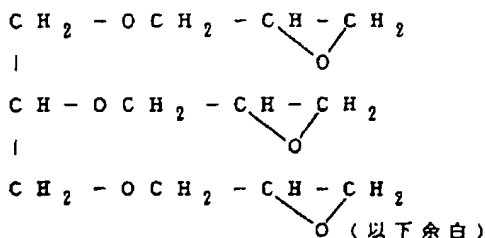
<R¹⁶、R¹⁸、R¹⁷はC₉～C₁₁のtert-カルボン酸のエステル> (以下余白)



<但し、R¹⁸は水素原子、アルキル基など>
 などのポリアルコールおよびポリグリコールのグリシジルエーテル、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油などのポリオレフィン型エポキシ樹脂、ジグリシジルヒダントイン、トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルP-アミノフェノールなどのグリシジルアミン系樹脂、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル系樹脂、その他、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などを挙げるができる。

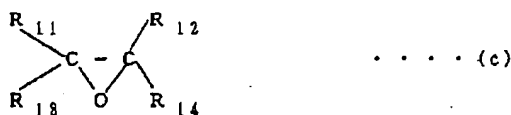


などの脂環型エポキシ樹脂



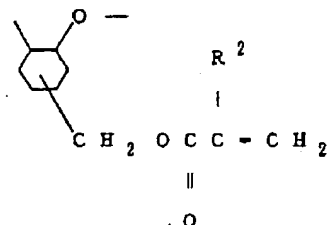
これらもまた、2種以上混合して使用しても差し支えない。

本発明のポリエーテル化合物(1)において、エポキシ基を少なくとも1個有する化合物として

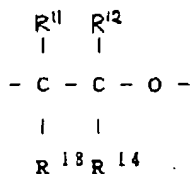


<ただし、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴は水素または有機化合物残基である>

を用いた場合、



<R²は水素またはメチル基を表す>
 および



がランダムまたはブロックにエーテル結合したものととなる。

活性水素を有する化合物に 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートとエポキシ基を少なくとも 1 個有する各種の化合物を付加させる場合、前者および後者を同時に反応させるとランダム重合体を形成する。

また、前者または後者のどちらかを先に反応させ、その反応付加物にもう一方を反応させればブロック共重合体を形成させることができる。

本発明においてはどちらの反応形式を用いてもよい。

反応時に用いられる触媒としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等のアミン類、ピリジン類、イミダゾール類等の有機塩基、テトラブチルアンモニウムブロマイドなど

クロロフォルム、四塩化炭素などの塩素化炭化水素類、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、その他エーテル、脂肪族炭化水素等を使用することができる。

また、反応において、(メタ)アクリル基の熱によるラジカル重合を防ぐため重合禁止剤を添加することが好ましい。

そのような重合禁止剤の例としてはハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどがある。

また、反応中、重合防止のため空気または空気と窒素ガスとの混合気体を液中もしくは気相部分に導入することが好ましい。

目的化合物は濃縮等の通常の化学工学的手段によって反応粗液から取り出すことができる。

(発明の効果)

本発明で得られる多数の(メタ)アクリル基を有する化合物は基本骨格がシクロヘキサンを含有しているため硬度、強度などに優れた樹脂を得ることができる。

の 4 級アンモニウム塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類、硫酸、塩酸等の無機酸、ナトリウムメチラート等のアルカリ金属類のアルコール類、 KOH 、 $NaOH$ 等のアルカリ類、 BF_3 、 $ZnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 等のルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物をあげることができる。

触媒の量は種類によって異なるが、出発原料に対して 0.01~10%、好ましくは 0.1~5%の範囲で使用することができる。

反応温度は -20~200℃、好ましくは 0℃~120℃である。

反応は溶媒を用いて行なうこともできる。

溶媒としては活性水素を有しているものは使用することができない。

すなわち、酢酸エチル、プロピオン酸エチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒、

また、芳香環を持たないものは耐候性に優れている。さらにエーテル結合を有するため適度の可とう性が期待できる。

このような特徴を生かし本発明の多官能(メタ)アクリル化合物は、紫外線や電子線硬化型のインキプラスチックコーティング、フィルムコーティング塗料、レジストインキ等広く産業分野での素材として有用なものである。

以下に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

コンデンサーと攪拌装置を備えた 100 ml フラスコにメタノール 1.1 g (35 mmol)、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート 29.5 g (150 mmol)、溶媒として酢酸エチル 50 g を取り良く攪拌混合した。

これを 40℃に加温し、 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 0.85 g を酢酸エチル 10 g で希釈した触媒を滴下ロートを用いて、約 3 時間かけて滴下した。

Flow Rate : 1.0 ml/min

Pressure : 40 kg/cm²

Sample size : 20 μ l (1g/10gTHP)

Chart speed : 2.5 cm/min

Column Temp. : 50℃

I R では、以下

2920、1714、1650、1449、

1318、1293、1157、1073、

1024、934 cm⁻¹

の吸収が観測された。

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社